



TITLE:

擬2次元有機伝導体における金属-  
非金属転移と超伝導(強相関伝導系  
の物理 若手秋の学校,講義ノート)

AUTHOR(S):

鹿野田, 一司

---

CITATION:

鹿野田, 一司. 擬2次元有機伝導体における金属-非金属転移と超伝導(強相関伝導系の物理 若手秋の学校,講義ノート). 物性研究 1998, 70(2): 137-145

ISSUE DATE:

1998-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96356>

RIGHT:

## 擬2次元有機伝導体における金属-非金属転移と超伝導

東京大学大学院工学系研究科/分子科学研究所併任 鹿野田一司

### 1. 序

金属的な電気伝導特性を持つ分子性固体は、現在では数多く知られている。その中でも典型的なものは、ドナー分子をD、アクセプター分子をAとすると、 $D_2A$ という形で表される化合物である。多くの場合アクセプターAは-1価の閉殻構造をとり、電気伝導に寄与しないが、平均価数+0.5価のドナー分子Dが伝導系を形成する。このように伝導キャリア数は、多くの場合+0.5/ドナーに固定されているにもかかわらず、 $D_2A$ は実に多様な電子物性を示す。最も特徴的なものは、金属性、絶縁性、そして超伝導性であろう。この多様性を生む最も重要な要因は、ドナー分子Dの配列の多様性にあると考えられる。伝導体としての分子性固体のこの特徴は、近年盛んに研究されている銅酸化物超伝導体と対照的である。酸化物においては、絶縁体から超伝導体に至る豊富な電子相が伝導キャリア数の変化でもたらされており、その舞台となる $CuO_2$ の構造は基本的に変わらない。私達は、分子性物質における分子配列と電子状態との関係を明らかにすることを目標に研究を行なっている。

ドナー分子Dとして様々な分子がある中で、私達はBEDT-TTF（以下でETと略称する）という有機分子を選んだ。その理由は以下の通りである；(1)極めて多くの配列パターンを持つ、(2)その配列が2次元であるために2次元的な電子状態が作られ、1次元電子系が低温において陥るフェルミ面のネスティング不安定性から開放される。(2)の問題は擬1次元系であるTMTSF系の金属絶縁体転移で大いに議論されているので、ネスティング不安定性を避けた状態での電子状態を調べようというのが私達の意図である。取り上げた物質は $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ ,  $\beta_L$ -(ET) $_2$ I $_3$  and  $\kappa$ -(ET) $_2$ X [ X=Cu(NCS) $_2$ , Cu[N(CN) $_2$ ]Br and Cu[N(CN) $_2$ ]Cl ]である。これらすべてが、図1上に示したような層状構造をとる[1]。ここで、ドナー層（伝導層）においては、物質名の頭に付くギリシャ文字で区別される独特なET分子の配列をとる。例として $\kappa$ 型の分子配列（図1のBEDT-TTF層を層に垂直な方向から見た図）を図1下に模式的に描いた。最初の2つの物質は室温以下全温度域で金属的な電気伝導性を示し、約1Kで超伝導転移する。 $\beta_L$ -(ET) $_2$ I $_3$ は、100K付近で数日アニールすると、超伝導転移温度がまず2.3Kにそして一気に7.5Kに上がる。ここでは、その詳細は触れない。それに対し $\kappa$ 型では、X=Cu(NCS) $_2$ , Cu[N(CN) $_2$ ]Brにおいて高温側 (>100K) で非金属的な伝導度の温度

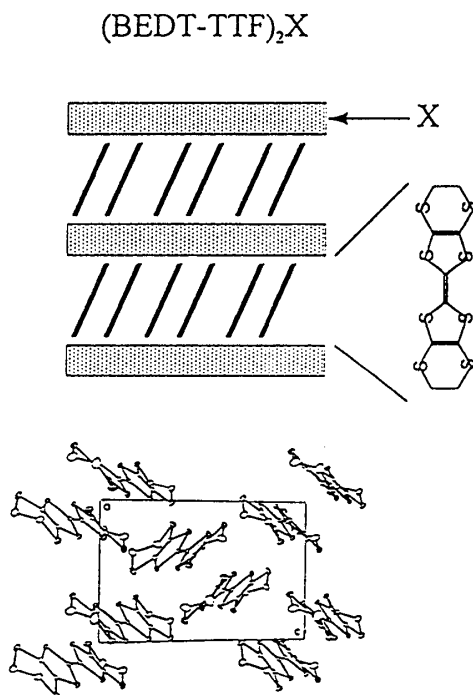


図1  $\kappa$ -(ET) $_2$ Xの構造

変化を示すが低温で金属的なものへと転移（あるいはクロスオーバー）する一方で、 $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ になると低温まで非金属的な伝導特性を示す（図2を参照されたい）[1]。すなわち、 $\kappa$ 型配列は金属-非金属転移の境界領域にあるといつてよい。しかも、さらに興味深いことは、有機物質で最も高い転移温度を有する超伝導がこの金属-非金属転移近傍で起こることである。この秋の学校では、上述の2次元系に見られる金属から非金属への転移の起源とそこに現れる超伝導の特徴を明らかにすべく行なったこの3-4年の研究を紹介する[文献2-9]。

私達は、スペクトロスコピーとしてNMR、熱力学的測定として比熱測定、磁氣的測定として磁化測定、という多角的実験方法を採用し、電子状態を総合的に調べることに努めた。特にNMRは物質の磁性をミクロな視点で見つめるという点で特徴があるのであるが、従来の有機物質のNMR研究は分子の末端に位置する水素( $^1\text{H}$ )について行われてきた。しかし、BEDT-TTF分子では伝導を担う分子軌道であるHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)が分子の末端まで伸びていないので水素核との超微細結合が極めて弱く、この点がNMRで電子状態を調べようとするときに障害となってきた。そこで、水素核よりも遥かに結合の強い（HOMOが濃い）中心2重結合位置の炭素を $^{13}\text{C}$ 同位元素に置換して、このサイトの $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行った。

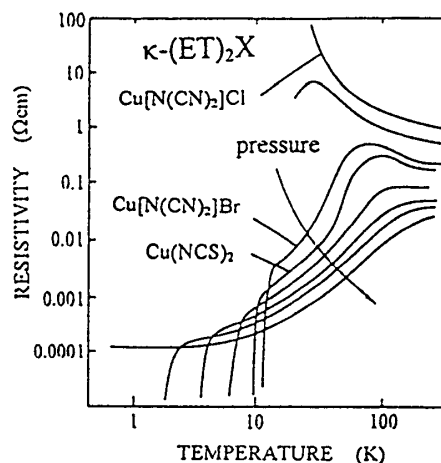


図2  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2$ Xの電気抵抗

## 2. ( $\text{ET}$ ) $_2$ Xの磁性

図3に全物質の静磁化率を示す。これは、コアの反磁性成分を既に引き去ったものであるから、電子スピン磁化率 $\chi_{\text{spin}}$ と考えてよい。全体として、高温側では温度に敏感ではないという共通の特徴がある。 $\kappa$ 型では、50Kより低温で急激な減少が見られる。 $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ で見出された30Kでの急増は、後でNMRや単結晶の磁化測定結果で詳しく議論されるが、磁気転移を表している。電子スピンの揺らぎを特徴づける $^{13}\text{C}$ 核磁気緩和率 $T_1^{-1}$ の測定結果を図4に示す（ $T_1^{-1}$ を温度Tで割った量 $(T_1T)^{-1}$ をプロットしている）。 $\alpha$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ と $\beta_{\text{L}}$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{I}_3$ においては、 $(T_1T)^{-1}$ はおおよそ $\chi_{\text{spin}}$ の2乗にスケールされるといってよい。これは、Korringa則を満たすことを意味する。しかし、この関係は $\kappa$ 型では完全に破れている[2,4]。すなわち、 $\chi_{\text{spin}}$ の単調な温度変化に比べて、 $(T_1T)^{-1}$ は特異な温度変化を示している。しかも、60~70 Kを

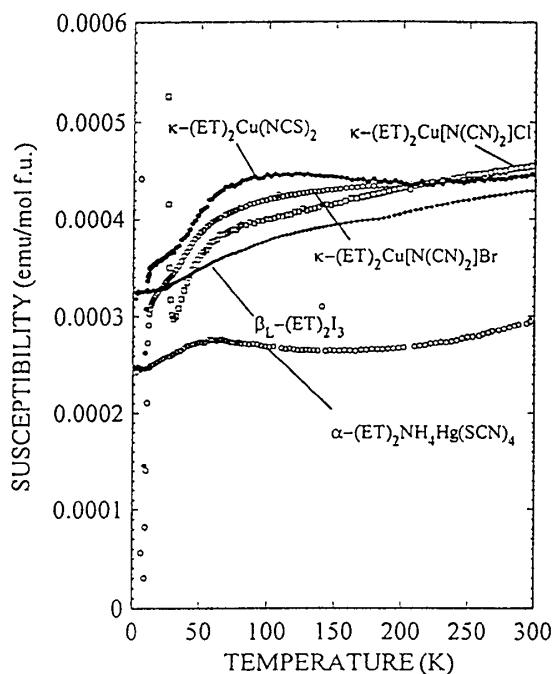


図3 ( $\text{ET}$ ) $_2$ Xのスピン磁化率

境に、この $\kappa$ 型のなかでも3つの塩に違いが出てくる。それより高温側は、全ての塩がほとんど同一の温度依存性を持つ。すなわち、室温から200 K付近まではほぼ $(T_1T)^{-1}$ が一定でそれより低温で徐々に増加する。絶縁体である $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩は、低温に向かって $(T_1T)^{-1}$ の増加が加速され、26~27 Kで発散的なピークをつくるが、これは磁気転移を示している。したがって、200 K以下の $(T_1T)^{-1}$ の増加はスピンの揺らぎの成長を反映している。とすれば、超伝導体である $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩と $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩でも、60 K付近までは同じ状況にあることを意味する。この反強磁性的な揺らぎの成長は、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩では50~60 K以下で、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩では40~50 K以下で押さえられ、そして低温で磁気秩序の代わりに超伝導が現れている。

$\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩と $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩の50 K以下の低温金属相では、超伝導転移温度直上で $(T_1T)^{-1}=0.09 \text{ sec}^{-1}\text{K}^{-1}$ となっている。この値は、ナイトシフトの実測値[10]とKorringa則を用いて見積もった値より一桁近く大きくなっている。10 K超伝導の舞台となる金属相は、絶縁相に比べて低エネルギースピン揺らぎが押さえられているとは言っても、電子相関の効果がまだ強く残っている電子相であることを意味している。

### 3. 絶縁相

$\kappa$ 型にみられる金属-非金属転移の起源を探る上で絶縁相 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩の低温磁気構造を明らかにすることは重要である。私達は、 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMRと磁化測定により磁気秩序相の磁気構造を詳しく調べた。図5(a)に $^{13}\text{C}$ -NMRのスペクトルを示している[6]。約60 K以下より磁気転移温度(27 K)に近づくに従いスペクトル幅が次第に広がる。

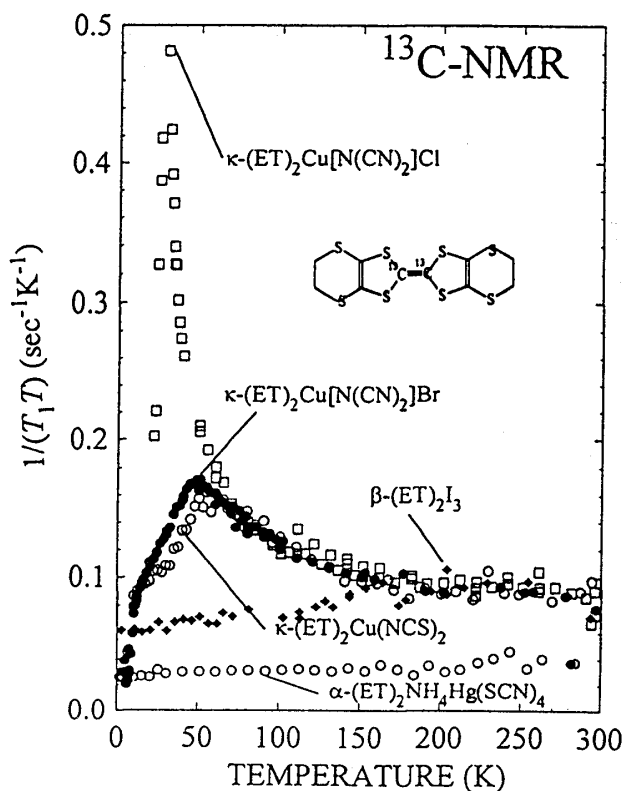


図4  $(\text{ET})_2\text{X}$ の $^{13}\text{C}$ -NMR緩和率,  $(T_1T)^{-1}$

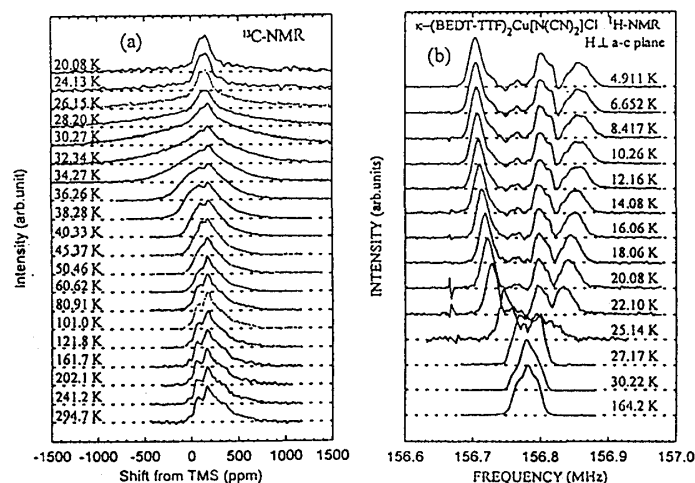


図5  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の(a)粉末試料 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル(8.0テスラ)と(b)単結晶 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル(3.7テスラ、伝導面に垂直)

この温度領域で $\chi_{spin}$ は単調に減少することから、これは反強磁性的な短距離磁気秩序を示していると考えられる。このように長距離秩序温度よりかなり高温側から揺らぎが見える理由は、この物質の電子状態の2次元性にあると考えられる。図6に $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩と磁気秩序を示さない $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩の比熱の測定結果を示す。スピン1/2の3次元秩序に伴う磁気エントロピー $S=R\ln 2(=5.76\text{mJ/molK})$ の消費があるなら図で明確なピークが期待されるが、そのような兆候はない。これも、高温で起こる短距離磁気秩序で説明できる。同様な状況は銅酸化物2次元磁性体である $\text{La}_2\text{CuO}_4$ でも観測されている[11]。次に磁気転移温度以下での秩序構造を調

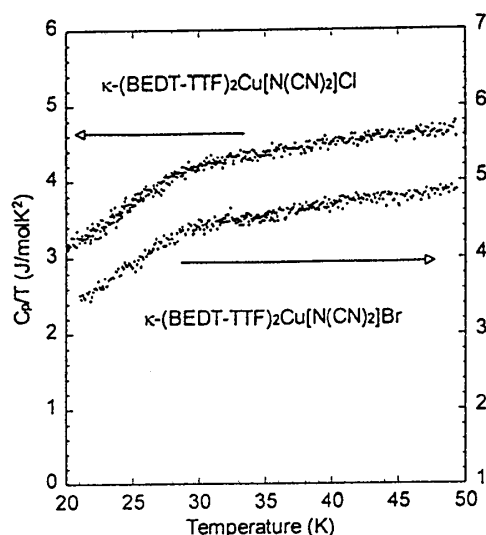


図6  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  [ $\text{X}=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ]の比熱

べた。磁気秩序に伴う内部磁場の変調はNMR吸収線形に現れるはずであるが、図5からわかるように27K以下ではスペクトルがどんどん広がり見えなくなる。これは、 $^{13}\text{C}$ の超微細結合が大きいためスピンの秩序状態ではシフトが大きすぎて吸収線を捕らえきれないためである。そこで、もっと小さい超微細結合を持つ $^1\text{H}$ を利用する。図5(b)は単結晶を用いて測定した $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの温度変化である[3]。磁場 (3.7 Tesla) は伝導層に垂直にかけている。室温以下30 K付近まで線形は変わらないが、27 K以下で大きく変わって3つの吸収線にスプリットする。これは、電子スピンが反強磁性的に凍結 (秩序化) したことを示しており、磁気構造について以下の2つの結論が導かれる[3]。

(1) 磁気秩序の周期について、吸収線が離散的な構造を持つことから、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩の磁気秩序相はcommensurateである。

(2) 反強磁性秩序の振幅は、吸収線の分裂幅 (中心から $\pm 80\text{kHz}$ ) から、BEDT-TTFダイマー当たり $\mu_B$ の40~100%になる。

これらの特徴は、一次元系の典型である $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ のSDWと対照的である。この物質のSDWは結晶構造と不整合であり、磁気モーメントも $8\%\mu_B$ と小さく、磁気秩序がフェルミ面のネスティングの事情で決まることを支持するものであった[12]。それに対し $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩で見られる磁気秩序は整合であり、磁気モーメントは $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ に比べかなり大きい。この程度の値になると、スピン密度波ではなく局在性の強い反強磁性秩序と言うべきであろう。これらの事実は、低温での磁気転移あるいは絶縁体化を引き起こしている力がフェルミ面のネスティング不安定性よりむしろ電子間クーロン相互作用であることを支持する。図3で見た転移温度での磁化率の急な立ち上がりは、反強磁性に揃ったスピンのキャントする事により生ずる弱い強磁性と考えられる。

#### 4. ET系のダイマーモデルとモット転移

さて、 $\kappa$ 型塩の電子相の全体像を眺めてみる。常圧下で非金属相となる $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ が加圧により金属 (超伝導) 相に転ずる (図2) ことから[13]、今

取り上げている3つの塩の電子状態は、圧力のようなものをパラメーターとして1つの電子系の違った相として捕らえられる。伝導特性とここで明らかになった磁性を基に $\kappa$ 型塩の相図を描くことができる(図7)。常磁性金属相、超伝導相、常磁性絶縁相、反強磁性(+弱い強磁性)絶縁相の4種類の相が存在する。今まで述べてきた金属相と絶縁相の磁性を見る限り、相図で縦に走る電荷の局在-非局在境界線は、モット転移的なものであると考えられる。とするならば、その転移点が $U/W$ の臨界値( $U$ : オンサイトクーロンエネルギー)に対応するはずであろうし、そして何よりもまずバンドがハーフフィルドになっている必要がある。

$\kappa$ 型塩では、BEDT-TTF分子が2次元伝導層の中で強いダイマーを形成している。このダイマーをひとつのユニットと考えると、ダイマー当たりのホールは一つとなる。バンドもこのダイマーをユニットとして考えると、結合性軌道から成るバンドと反結合性軌道から成るバンド(幅; $W$ )の2つのバンドから構成される。ダイマー内での電子の移動積分を $t_{dimer}$ とすると、バンドのスプリットは $2t_{dimer}$ となる。つまり、 $2t_{dimer}/W > 1$ であれば、2つのバンド間にギャップが存在し、1ホール/ダイマーは、反結合性軌道バンドをハーフフィリングにする。事実、バンド計算は、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>がこのような状況になっていることを示している。

オンサイトクーロンエネルギー $U$ もダイマーをユニットと見なすと考え直す必要がある[14]。それぞれのBEDT-TTF分子上で $U_{ET}$ のオンサイトクーロンエネルギーを持つダイマーに2個の電子が来た時のエネルギー準位の考察からダイマーユニットの有効オンサイトクーロンは $U_{ET} \gg t_{dimer}$ の近似のもとで $U_{dimer} = 2t_{dimer}$ を得る(詳細は文献9を参照)。したがって、モット転移が起こるのは $U_{dimer}/W = 2t_{dimer}/W$ が臨界値を越える時に起こる。バンドのハーフフィリング化と電子相関の大きさを特徴づけるパラメーターは同じ $2t_{dimer}/W$ であること

が興味深い。この値が大きい程つまり、ダイマー性が強い程ハーフフィリング化、そしてモット絶縁体化が起こる。実際、バンド計算では、 $\kappa$ 型のHOMOバンドが分裂しているし、拡張ヒュッケル法によるHOMO計算に基づいた $t_{dimer}$ ( $=0.25\text{eV}$ )と $W$ ( $=z\epsilon=0.6\text{eV}$ ,  $z=6$ ; 最近接ダイマー数、 $\epsilon=0.1\text{eV}$ ; ダイマー間移動積分)の評価[15]から $\kappa$ 型塩は $U_{dimer}/W \sim 1$ の臨界領域にあることがわかる。要は分子配列のダイマー性が電子相関の効果を増強するということである。 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ 型配列におけるダイマー性はこの順番で大きくなる( $\alpha$ 型はダイマー構造をとらない)が、図4の $(T/T)^{-1}$ の絶対値の違いは、このような考え方でうまく説明できる。

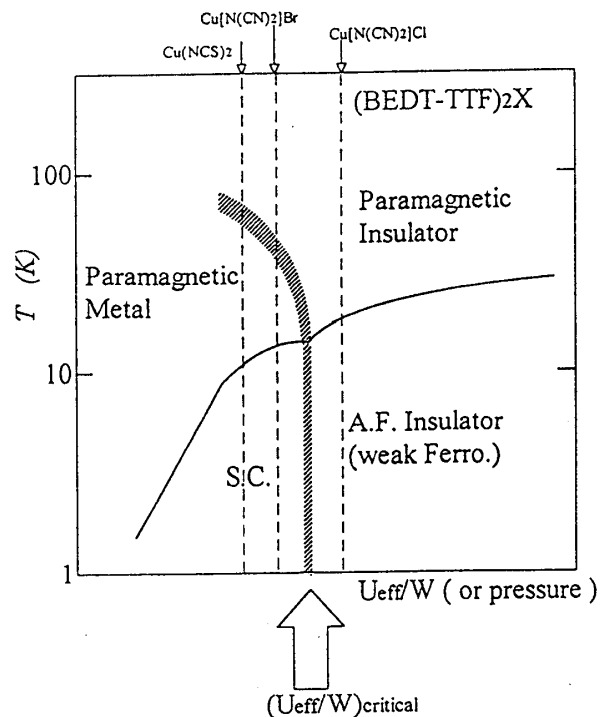


図7 (ET)<sub>2</sub>Xの相図

## 5. 超伝導状態

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brは11.6Kで超伝導転移する。この温度は、有機物質の常圧下での転移温度としては最も高い。上述の結果と考察から、この超伝導はモット転移近傍で起こっていると見なせる。この状況は銅酸化物高温超伝導体のそれと似ており、ET系における超伝導発現機構に興味を持たれる。電子対の対称性を知ることはこの問題の解決に大きな糸口を与える。対称性がs波かd波かを実験的に決めるひとつの方法は、超伝導転移温度より低温で準粒子励起を反映する物理量の温度依存性を調べることである。s波であれば等方的にギャップが開くから活性化型になり、d波であればギャップの消失する方向があるから温度に対してべき乗になる。もっとも多く調べられているのが磁場侵入長である。 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X [X= Cu(NCS)<sub>2</sub>, Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br]に対しいろいろな方法でこれを求める努力がなされてきたので、ここでその事情を振り返ってみる。

まず最も原理的なものは、マイスナー状態の磁化率の絶対値を正確に測定し、完全反磁性からのずれにより侵入長を求めるものである。ac磁化率による測定では、低温で温度に対するべき乗則が見出されている[16]。同じくマイスナー状態に近い状態で行なうものにマイクロ波表面インピーダンス( $\sigma=\sigma_1-i\sigma_2$ )の測定がある。この方法で2つのグループが実験を行なったが、一方はs波的な温度依存性を結論づけているのに対し[17]、他方はべき乗則であると主張している[18]。さらにこの実験からは複素伝導度の実部( $\sigma_1$ )にT<sub>c</sub>以下で広いピークが共通に観測されているが、前者のグループはこれをs波電子対の証拠としてのコヒーレンスピークであると見なすのに

対し、後者のグループは、低温に向かって短くなる $\lambda$ と逆に長くなる準粒子の非弾性散乱時間の競合の結果起るピーク、すなわちs波の証拠ではないとしている。 $\lambda$ の温度依存性と $\sigma_1$ のピークの説明は、それぞれのグループによって全く見解は異なる。

次に $H_{c1}$ を大きく越す磁場中のボルテックス状態からも $\lambda$ を引き出すことができる。この状態では、磁束密度 $B$ が空間的に波打つことで不均一 $\Delta B$ が生じ、この2乗平均 $\langle(\Delta B)^2\rangle$ がある近似で $\lambda$ に直接関係づけられる[19]。 $\langle(\Delta B)^2\rangle$ はミュオンを試料内に打ち込んで、そのスピンの歳差運動( $\mu$ SR)の周波数分布(ミュオンの崩壊で出てくる陽電子をカウントすることから得られる)からわかる。この実験は2つのグループで行われ、これも結論はs波支持[20]とd波支持[21]に別れた。高磁場での磁化曲線を

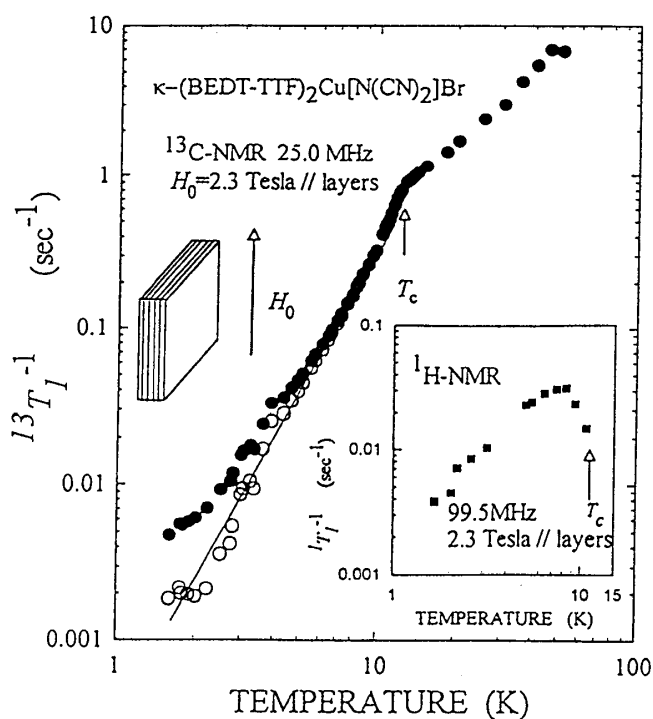


図8  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの超伝導状態の<sup>13</sup>C-NMR緩和率。  
実線は $T^2$ 則。挿入図は<sup>1</sup>H-NMR緩和率

解析することでも $\lambda$ を求めることができるが、結果はs波を支持している[22]。このように、 $\lambda$ についてはまだ収束の方向に向かっていないというべきであろう。

それぞれの実験方法に内在する問題を挙げてみると、マイスナー状態で行なう実験は方法として理想的ではあるが、試料の表面状態で結果が決まるという意味で、試料の質が相当高いレベルで要求される。磁場が伝導層に垂直なボルテックス状態 ( $H > H_{c1}$ ) で行なう実験では、擬2次元超伝導は磁場中でオーダーパラメーターの位相の揺らぎが大きいので、解析の際に用いているボルテックス状態に対するロンドン近似と静的アブリコソフ格子の仮定がどこまで適用できるかが問題であろう。

このような状況では、 $\lambda$ 以外の物理量の測定が望まれる。NMRは電子対の対称性を探る有力な実験手法である。図8に $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの伝導層方向に2.3テスラの磁場をかけて超伝導状態で測定した<sup>13</sup>C-NMR緩和率を示す。黒丸が測定データである。

この磁場の大きさと向きでは、転移温度がほとんど変わらないことが、比熱から分かっている[23]。まず、結果からわかることは、s波電子対に特徴的なHebel-Slichterピークが観測されず、緩和率は転移点直下で急激に減少することである。より低温では、有限エネルギーギャップから期待される活性化型よりもかなり緩やかな温度変化を示す。このような擬2次元超伝導体が磁場中に置かれたとき、ボルテックスのダイナミクスによる磁場の揺らぎがNMR緩和の一つのチャンネルになり得る。いまの磁場配置では、ボルテックスがロックインあるいはそれに近い状態になっているはずなので[24]、通常問題になるノーマルコアの寄与はかなり押さえられているとすれば、考慮すべき項はジョセフソンボルテックスと磁場が伝導面からずれることで生ずる面内パンケーキボルテックスの運動からくる磁場の揺らぎによるNMR緩和である。以前の研究で、<sup>1</sup>H-NMRがこのような磁場の揺らぎに敏感であることを示してきた[25]。そこで、

<sup>1</sup>H-NMR緩和率を同じ磁場と配置で測定し、それを<sup>13</sup>C緩和率に換算し実測値から差

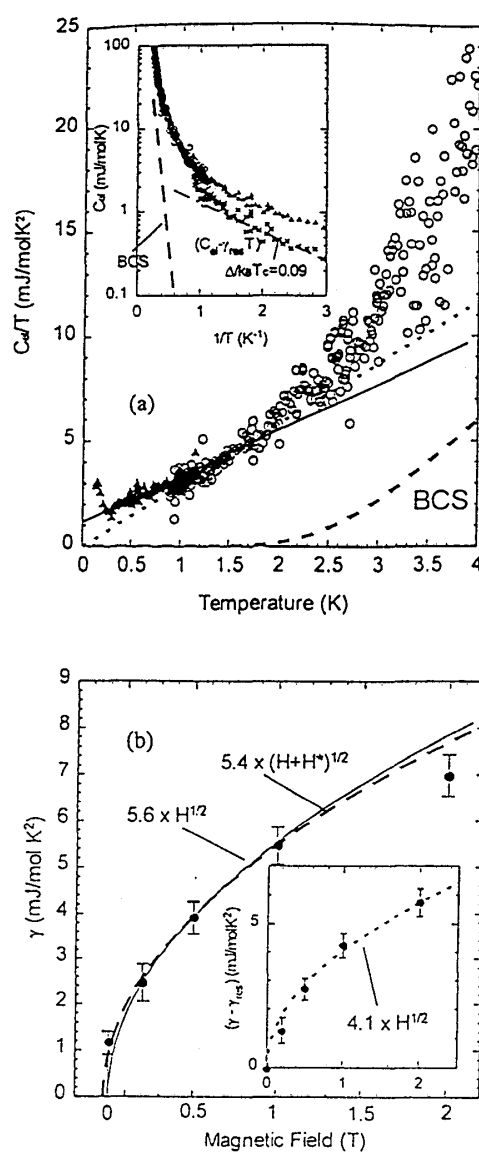


図9  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの超伝導状態の電子比熱；

(a)  $C/T$ の温度依存性と (b) 電子比熱係数 $\gamma$ の磁場依存性



し引くことで、準粒子による $^{13}\text{C}$ 緩和率への寄与を引き出すことができる。挿入図が $^1\text{H}$ -NMR緩和率の実測値である。この温度依存性は滑らかなピーク構造を示し、 $^{13}\text{C}$ のそれと大きく異なる。これは、 $^1\text{H}$ -NMR緩和率がボルテックスのダイナミクスによる磁場の揺らぎをみていることを示している。さて、 $^1\text{H}$ -NMR緩和率を $^{13}\text{C}$ -NMR緩和率に換算する際に、磁場揺らぎの周波数依存性を知る必要があり、ここに若干の議論の余地があるが、ここではランダムな磁場揺らぎとしてBPPタイプ[26]を仮定した。こうして得られた緩和率の準粒子成分は図.8に白丸で示されている。低温まで温度の3乗で変化していることが分かる。この実験結果は、他の2グループによって独立になされた実験でもほぼ完全に再現されている[27,28]。以上の結果は、この物質の超伝導がフェルミ面の線に沿ってギャップレスとなる非s波的な電子対状態、あるいは極端に異方的な超伝導状態にあるとして理解できる。尚、転移温度以下でナイトシフトの減少が観測されることから、スピンはシングレット状態にあると考えられる。

私達は低温電子比熱 $C$ の温度依存性もこれと一致した結果を見出している[7]。図9(a)は、この物質の希釈冷凍温度域まで測定したデータを $C/T$  vs  $T$ でプロットしたものである。比熱の格子の寄与は重水素置換した同じ物質がある冷却条件の基で絶縁体になることを利用して差し引いてある。図から分かるように $C/T$ に低温で温度の一次の項が存在することが分かる。これは、フェルミ面の線に沿ってギャップレスとなるd波超伝導で説明でき、点線で示したs波的な振る舞いとは明らかに異なる。 $C/T$ を0Kに外挿した値（いわゆる $\gamma$ 項）の印加磁場( $H$ )依存性が図9(b)に示してある。 $\gamma \sim H^{1/2}$ の振る舞いが観測されているが、これもフェルミ面の線に沿ってギャップレスとなるd波超伝導に予想される振る舞い[29]に一致している。

以上のように、有機超伝導体の電子対の対称性について依然議論があるが、私達の実験は $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ の超伝導が異方的な電子対状態にあることを示している。

## 6. 結論

一連のBEDT-TTF分子に基づいた擬2次元有機伝導体における金属、非金属、及び超伝導電子相をNMR、比熱、磁化測定を通して見てきた結果、電子相関の強さが $\kappa$ 型にみられる金属-非金属転移を引き起こす原動力となっていること、そして、電子相関の強さは分子配列におけるダイマー性に関係づけられそうなのことがわかってきた。金属-非金属転移近傍で現れる超伝導は、従来のs波的なものではない可能性が強い。

ここで紹介した研究は、宮川和也（分子研、現東大工）、河本充司（お茶大理）、中澤康浩（分子研）諸氏との共同研究である。

## 参考文献

- [1] J. M. Williams *et al.*, Science **252** (1991) 1510.
- [2] A. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3455; Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3587.
- [3] K. Miyagawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1174.
- [4] A. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. B **52** (1995) 15522.
- [5] K. Kanoda *et al.*, Phys. Rev. B **54** (1996) 76.
- [6] Y. Nakazawa and K. Kanoda, Phys. Rev. B **53** (1996) R8875; Phys. Rev. B **56** (1997) 951.
- [7] Y. Nakazawa and K. Kanoda, Phys. Rev. B **55** (1997) R8670.

- [8] A. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) 14140.
- [9] K. Kanoda, Hyperfine Interactions **104** (1997) 235.
- [10] H. Mayaffre *et al.*, Europhys. Lett. **28** (1994) 205.
- [11] K. Sun *et al.*, Phys. Rev. B **43** (1991) 239.
- [12] T. Takahashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1364; J. M. Delrieu *et al.*, J. Physique **47** (1986) 839.
- [13] J. E. Schirber *et al.*, Phys. Rev. B **44** (1991) 4666.
- [14] Y. Tokura, private communications.
- [15] K. Oshima *et al.*, Phys. Rev. B **38** (1988) 938.
- [16] K. Kanoda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1271.
- [17] M. Dressel *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994) 13603.
- [18] D. Achkir *et al.*, Phys. Rev. B **47** (1993) 11595.
- [19] 植村泰朋、固体物理 **26** (1991) 723.
- [20] D. R. Harshman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1293.
- [21] L. P. Le *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1923.
- [22] M. Lang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1443; Phys. Rev. B **46** (1992) 5822.
- [23] J. E. Graebner *et al.*, Phys. Rev. B **41** (1990) 4808.
- [24] P. A. Mansky *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994) 15929.
- [25] T. Takahashi *et al.*, Physica C **153-155** (1988) 487; Physica C **185-189** (1991) 366; K. Kanoda *et al.*, Physica C **185-189** (1991) 2667.
- [26] For example, C. P. Slichter, in: *Principles of Magnetic Resonance, 3rd edition* (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 197.
- [27] S. M. De Soto, Phys. Rev. B **52** (1995) 10364.
- [28] H. Mayaffre *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4122.
- [29] G. E. Volovik, JETP Lett. **58** (1993) 469.